

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01J 23/745, C01B 17/78, B01J 35/10		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/36175 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. Juli 1999 (22.07.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/08310 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. Dezember 1998 (17.12.98) (30) Prioritätsdaten: 198 00 800.7 13. Januar 1998 (13.01.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MET- ALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Bockenheimer Landstrasse 73-77, D-60325 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WINKLER, Egon [DE/DE]; Kapellenstrasse 26, D-65439 Flörsheim (DE). SCHMIDT, Georg [DE/DE]; Adalbert-Stifter-Strasse 13, D-60431 Frankfurt am Main (DE). HOLLNAGEL, Achim [DE/DE]; Unterster Zwerchweg 40, D-60599 Frankfurt am Main (DE). WERNER, Dietrich [DE/DE]; Lindenweg 13, D-64409 Messel (DE). ANASTASIJEVIC, Nikola [YU/DE]; Zum Niddersteg 11, D-63674 Altenstadt (DE). SCHÜTH, Franz-Ferdinand [DE/DE]; Dalbigsbergstrasse 24, D-61440 Oberursel (DE). WINGEN, Annette [DE/DE]; Am Wendelsgarten 8, D-60437 Frankfurt am Main (DE).			(74) Gemeinsamer Vertreter: METALLGESELLSCHAFT AK- TIENGESELLSCHAFT; Bockenheimer Landstrasse 73-77, D-60325 Frankfurt am Main (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, ID, KZ, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: CATALYST FOR OXIDIZING SO₂ TO SO₃ AND UTILIZATION OF THE CATALYST IN A METHOD FOR PRODUCING SULFURIC ACID

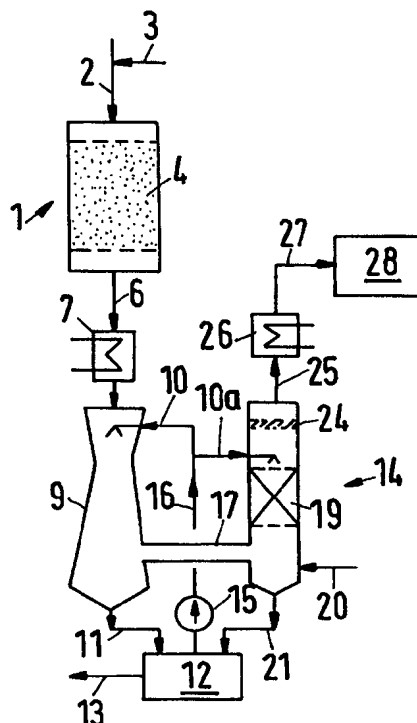
(54) Bezeichnung: KATALYSATOR ZUR OXIDATION VON SO₂ ZU SO₃ UND VERWENDUNG DES KATALYSATORS IN EINEM VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SCHWEFELSAURE

(57) Abstract

The invention relates to a catalyst for converting SO₂ with molecular oxygen into SO₃. The catalyst is suited for continuous operation at temperatures of 700 °C and higher when said catalyst is comprised of a porous supporting material and an active component which is joined to the supporting material. The active component is made up of 10 to 80 wt. % iron. The supporting material is a BET-surface ranging from 100 to 2000 m²/g and comprises a SiO₂ content of at least 90 wt. %. The weight ratio supporting material:active component ranges from 1:1 to 100:1.

(57) Zusammenfassung

Ein Katalysator zum Umsetzen von SO₂ mit molekularem Sauerstoff zu SO₃ ist für Dauerbetrieb bei Temperaturen von 700 °C und höher geeignet, wenn dieser aus einem porösen Träger und einer mit dem Träger verbundenen Aktivkomponente besteht, die Aktivkomponente zu 10 bis 80 Gew.-% durch Eisen gebildet ist, der Träger eine BET-Oberfläche von 100 bis 2000 m²/g und einen SiO₂-Gehalt von mindestens 90 Gew.-% aufweist und das Gewichtsverhältnis Träger:Aktivkomponente 1:1 bis 100:1 beträgt.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Katalysator zur Oxidation von SO_2 zu SO_3 und Verwendung des
Katalysators in einem Verfahren zur Herstellung von
Schwefelsäure

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Katalysator zum Umsetzen von SO_2 mit molekularem Sauerstoff zu SO_3 , sowie auch ein Verfahren zum Herstellen von Schwefelsäure aus SO_3 und Wasser, wobei man das SO_3 katalytisch durch Umsetzen von SO_2 mit molekularem Sauerstoff erzeugt.

Die Herstellung von Schwefelsäure aus SO_2 , welches zunächst katalytisch zu SO_3 oxidiert wird, ist ausführlich in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A25, Seiten 644 bis 664, beschrieben. Die bekannten Katalysatoren für die Oxidation des SO_2 , die z. B. V_2O_5 als aktive Komponente enthalten, arbeiten bevorzugt im Temperaturbereich von 380 bis 620°C. Höhere Temperaturen schädigen den Katalysator. Dies hat zur Folge, daß man das Gas, welches man der Katalyse aufgibt, einen SO_2 -Gehalt von höchstens etwa 12 Vol.-% aufweisen soll, damit die Exothermie der Oxidationsreaktion gut beherrschbar

bleibt. In DE-C-27 10 350 ist ein Katalysator für die Umsetzung von SO_2 zu SO_3 beschrieben, die im Temperaturbereich von 600 bis 800°C arbeitet. Der Katalysator weist einen Siliciumoxid-Träger mit Tridymitstruktur und eine Eisen, Kupfer und ein Alkalimetall enthaltende Aktivkomponente auf.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen für den Dauerbetrieb gut geeigneten Katalysator zu schaffen, dessen Aktivität und Beständigkeit auch bei Temperaturen von 700°C und höher gewährleistet ist. Ferner soll der Katalysator als Basis für ein Verfahren zur Schwefelsäure-Herstellung dienen, bei welchem man von Gasen mit hoher SO_2 -Konzentration ausgeht.

Gemäß der Erfindung weist der Katalysator einen porösen Träger und eine mit dem Träger verbundene Aktivkomponente auf, wobei die Aktivkomponente zu 10 bis 80 Gew.-% aus Eisen besteht, der Träger eine BET-Oberfläche von 100 bis 2000 m^2/g und einen SiO_2 -Gehalt von mindestens 90 Gew.-% aufweist und das Gewichtsverhältnis Träger:Aktivkomponente im Bereich von 1:1 bis 100:1 liegt. Als Trägermaterialien kommen Silikate, insbesondere Zeolithe (z. B. Zeolithe vom Typ Beta), mesoporöse Kieselgele (z.B. synthetisiert gemäß US-Patent 3 556 725 oder MCM-41 von Mobil Oil als reines SiO_2 -Material), auch solche mesoporöse Kieselgele mit bis zu 10 Gew.% Fremdelementen (z.B. Bor), Diatomeenerde, amorphes SiO_2 oder mesoporöses Alumosilikat infrage (z. B. aluminiumhaltiges MCM-41 von Mobil Oil). Vorteilhafte Träger bestehen z. B. zu 90 bis 100 Gew.-% aus einem Zeolithen oder aus mesoporösem SiO_2 . Einzelheiten zu mesoporösem SiO_2 finden sich auch in WO-A-91/11390 und in "Microporous Materials" 10 (1997), Seiten 283-286.

Die eisenhaltige Aktivkomponente des Katalysators kann insbesondere zu mindestens 80 Gew.-% aus Eisenoxiden bestehen. Die Aktivkomponente kann zusätzlich Natrium, Kalium und/oder Cäsium enthalten. Der Anteil dieser Alkalimetalle kann, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, bis zu 10 Gew.-% betragen.

Die Aktivkomponente des Katalysators kann ferner Vanadium und/oder Schwefelverbindungen (z. B. Pyrosulfat) aufweisen. In der Aktivkomponente kann das Gewichtsverhältnis V:Fe im Bereich von 1:1 bis 1,3:1 liegen. Für den Sulfatgehalt im Katalysator empfehlen sich 1 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Gewicht des Katalysators. Wenn die Aktivkomponente des Katalysators auch Kupfer enthält, wird der Cu-Gehalt bis 1 Gew.-% des Fe-Gehalts betragen.

Im Labor wurden folgende Katalysatoren hergestellt:

Erster Katalysator:

Als Ausgangsmaterial diente ein mesoporöses SiO_2 mit geordneter Porenstruktur, mit amorphen Wänden und einem regelmäßig hexagonal angeordneten Porensystem mit Porengrößen zwischen 2 und 8 nm (synthetisiert in Anlehnung an WO-A-91/11390). Es besitzt eine gute thermische Stabilität bis 1000°C und eine BET-Oberfläche von etwa $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Zu 10 g einer wäßrigen 25 %-igen $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ -Lösung wurde innerhalb von 15 Minuten ein Gemisch aus 1,8 g Na-Wasserglas (Zusammensetzung 27,5 Gew.-% SiO_2 , 8,3 Gew.-% Na_2O , dazu Wasser), 1,3 g SiO_2 und 10 g Wasser gegeben. Nach 30-minütigem Rühren wurde die Suspension in einem verschraubten Polypropylen-Gefäß 48 Stunden lang auf 90°C erhitzt. Danach wurde abfiltriert, gewaschen und 8 Stunden lang bei 90°C getrocknet. Das getrocknete Gemisch wurde mit einer Heizrate von 1°C pro Minute auf 550°C erhitzt und 5 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten. 1 g des Produkts wurde intensiv mit 3,5 ml einer 0,95 molaren $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung gemischt und anschließend 2,5 Stunden lang bei 90°C getrocknet. Das Produkt wurde eine Stunde lang in 25 g destilliertem Wasser gerührt, abfiltriert, bei 90°C getrocknet und dann wie folgt thermisch behandelt: Aufheizen mit 5°C pro Minute auf 400°C , 3 Stunden lang halten auf 400°C , dann Aufheizen mit 5°C pro Minute auf 700°C und anschließendes Halten während 3 Stunden. Das Produkt wies eine BET-Oberfläche von $478 \text{ m}^2/\text{g}$ auf, das Gewichtsverhältnis Si:Fe betrug 5:1.

Zweiter Katalysator:

3 g kommerzielles SiO_2 (BASF D11-10) wurde zu einer Lösung von 0,18 g NH_4VO_3 in 20 ml Wasser gegeben. Sodann wurden 0,62 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, gelöst in 1 g Wasser, unter schnellem Rühren zugetropft. Das Produkt wurde abfiltriert, gewaschen, getrocknet, auf 800°C aufgeheizt und 24 Stunden lang auf 800°C gehalten. Das Gewichtsverhältnis $\text{Si}:\text{Fe}:\text{V}$ beträgt 33:1:1,3. Auf gleiche Art läßt sich Eisenvanadat auf Träger mit großer Oberfläche aufbringen.

Dritter Katalysator:

Hier wird ein zeolithähnliches Eisensilikat (Strukturtyp Beta-Zeolith) als Trägermaterial verwendet; das Eisensilikat weist ein dreidimensionales System von Mikroporen auf und besitzt eine große BET-Oberfläche von $600 \text{ m}^2/\text{g}$. Eine erste wäßrige Lösung wurde wie folgt hergestellt:

78,5 g 40 %-iges Tetraethylammoniumhydroxid und 10,7 g 40 %-iger Fluorwasserstoff wurden zu 260,4 g Tetraethylorthosilikat in einen Polypropylen-Behälter gegeben. 70 % dieser Lösung wurden abgetrennt und in die verbleibenden 30 % der ersten Lösung wurde 3,6 g FeCl_3 , gelöst in 9 g Wasser, unter Rühren zugefügt.

Schließlich wurden 22,2 g NH_4F und die zuvor abgetrennte Lösung zugegeben. Der Ansatz wurde 24 Stunden lang bei 70°C im offenen Behälter erhitzt und das trockene Gel anschließend in 10 g Wasser gelöst. Nachdem mit Keimen (Beta-Zeolith, 5 Gew.-%) geimpft wurde, kristallisierte das Produkt im Lauf von 15 Tagen im Polytetrafluorethylen-Becher bei 170°C . Das Produkt wurde mit 2°C pro Minute auf 200°C aufgeheizt, 3 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten, anschließend mit 5°C pro Minute auf 550°C aufgeheizt und 10 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die Elementaranalyse des Produkts ergab eine atomare Zusammensetzung von $\text{H}:\text{Si}:\text{Fe}:\text{O}:\text{F} = 104:60:4,3:178:0,4$.

Proben der drei beschriebenen Katalysatoren wurden im Labor getestet, um ihre Aktivität bezüglich der Oxidation von SO_2 zu SO_3 festzustellen. Von jedem Katalysator wurden 0,5 ml einer Fraktion mit Teilchengrößen zwischen 500 und $1000 \mu\text{m}$ zur

Aktivierung drei Stunden lang bei 324°C im Stickstoffstrom gehalten. Zur Messung der Aktivität wurden 24,7 ml/min eines Gases bestehend aus 20 Vol.-% SO_2 , 22 Vol.-% O_2 und 58 Vol.-% N_2 über die aktivierten Katalysatorproben geleitet, wobei sich eine Verweilzeit in der Katalysatorschüttung von 1,2 s ergab. Die Aktivität (Prozentanteil des umgesetzten SO_2) in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt die folgende Tabelle:

Temperatur	1. Katalysator	2. Katalysator	3. Katalysator
500 °C	46 %	18 %	44 %
550 °C	58 %	29 %	62 %
600 °C	72 %	43 %	77 %
650 °C	65 %	55 %	65 %
700 °C	51 %	51 %	51 %

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren eignen sich besonders als Vorkontakt, um ein Gas mit hohem SO_2 -Gehalt teilweise zu SO_3 umzusetzen und Schwefelsäure zu erzeugen, bevor man das restliche Gas mit verringertem SO_2 -Gehalt z. B. in eine konventionelle Schwefelsäure-Herstellung leiten kann. Hierbei führt man das SO_2 und O_2 enthaltende Gas mit einem SO_2 -Gehalt von 13 bis 50 Vol.-% und einem Sauerstoff-Gehalt entsprechend einem O_2/SO_2 -Volumenverhältnis von mindestens 1:2 einer Vorkontaktstufe zu, führt das Gas und den Sauerstoff in der Vorkontaktstufe durch mindestens ein Bett (Vorkontaktbett) eines körnigen Katalysators (Vorkontakt), wobei der Vorkontakt die bereits beschriebenen Merkmale aufweist, und man hält die maximale Temperatur am Vorkontakt im Bereich von 580 bis 800°C. In der Vorkontaktstufe werden 20 bis 80 % des zugeführten SO_2 zu SO_3 umgesetzt und aus der Vorkontaktstufe ein erstes, SO_3 -haltiges Gasgemisch abgezogen, welches man auf Temperaturen von 50 bis 300°C kühlt und in mindestens einen Absorber leitet, wobei man das erste Gasgemisch im Absorber mit im Kreislauf geführter, Wasser enthaltender Schwefelsäure in direkten Kontakt bringt und einen Schwefelsäure-Teilstrom ableitet. Aus dem Absorber zieht man ein zweites, SO_2 enthaltendes Gasgemisch ab, erwärmt es auf eine Temperatur von 380 bis 600°C und leitet es mit einer

SO₂-Konzentration von 10 bis 30 Vol.-% in eine nachfolgende Oxidationsstufe, in welcher man katalytisch bei Temperaturen von 480 bis 770°C SO₂ mit Sauerstoff zu SO₃ umsetzt. Das in der Oxidationsstufe gebildete SO₃ wird in weiteren Verfahrensschritten zu Schwefelsäure weiterverarbeitet. In der nachfolgenden Oxidationsstufe verwendet man übliche Katalysatoren. Diese Katalysatoren können aktive Komponenten haben, die z. B. zu mindestens 5 Gew.-% aus V₂O₅ bestehen.

Die Vorkontaktstufe kann mindestens zwei Vorkontaktbetten aufweisen, die vom Gas nacheinander durchströmt werden. Dabei ist es zweckmäßig, das SO₂, O₂ und SO₃ enthaltende Gas zwischen den Vorkontaktbetten auf Temperaturen von höchstens 550°C zu kühlen. Aus dem letzten Vorkontaktbett zieht man ein Gas nach Zwischenabsorption mit vorzugsweise höchstens 13 Vol.-% SO₂ ab und leitet es in eine nachfolgende Oxidationsstufe.

Ein Fließschema des Verfahrens wird mit Hilfe der Zeichnung erläutert.

Der Vorkontaktstufe (1) führt man durch die Leitung (2) SO₂-reiches Gas zu, dem man durch die Leitung (3) O₂-haltiges Gas (z. B. Luft) zugemischt hat. Der SO₂-Gehalt im Gas der Leitung (2) liegt im Bereich von 13 bis 50 Vol.-% und zumeist mindestens 15 Vol.%, das Gas ist vorzugsweise auf Temperaturen von 350 bis 500°C vorgewärmt. Die Vorkontaktstufe (1) besteht in der in der Zeichnung dargestellten Verfahrensvariante aus dem Festbett (4) des temperaturbeständigen Katalysators, der hier als Vorkontakt bezeichnet wird; das Bett wird hier als Vorkontaktbett (4) bezeichnet. Es kann zweckmäßig sein, am Eintritt des Bettes (4) einen konventionellen Katalysator (z.B. Vanadinkontakt) in dünner Schicht als sogenannte Zündschicht vorzusehen, um die Temperatur im Gas ausreichend zu steigern, damit die Oxidationsreaktion im Bett des Vorkontakts sofort voll einsetzt.

Am Eintritt des Vorkontaktbettes (4) sorgt man für ein O₂/SO₂-Volumenverhältnis von mindestens 0,5:1. Am Vorkontakt

erfolgt ein Temperaturanstieg durch die Oxidationsreaktionen bei der Bildung von SO_3 . Ein erstes, SO_3 -haltiges Gasgemisch verläßt die Vorkontaktstufe (1) in der Leitung (6) mit Temperaturen im Bereich von 580 bis 800°C und vorzugsweise 600 bis 700°C. Dieses erste Gasgemisch wird im Abhitzekeßel (7) auf Temperaturen von 50 bis 300°C gekühlt, dabei kann aus Wasser wertvoller Hochdruckdampf gewonnen werden. Das Gasgemisch tritt dann in einen ersten Absorber (9) ein, der ähnlich einem Venturiwäscher ausgebildet ist. Schwefelsäure, die aus der Leitung (10) kommt, wird in das Gas eingesprüht, wobei die Konzentration der Schwefelsäure durch Aufnahme von SO_3 erhöht wird. Die im ersten Absorber (9) gebildete Schwefelsäure fließt durch die Leitung (11) zu einem Sammel-tank (12), überschüssige Schwefelsäure, deren Konzentration üblicherweise im Bereich von 95 bis 100 Gew.-% liegt, wird in der Leitung (13) abgezogen.

Aus dem Sammel-tank (12) führt man durch die Kreislaufpumpe (15) und die Leitung (16) Schwefelsäure zum ersten Absorber (9) und auch zu einem zweiten Absorber (14), der durch den Kanal (17) mit dem ersten Absorber verbunden ist. SO_3 -haltiges Gas strömt durch den Kanal (17) zum zweiten Absorber (14) und dort aufwärts durch eine Schicht (19) aus Kontaktelementen, die mit Schwefelsäure aus der Leitung (10a) besprüht wird. Wasser wird in der Leitung (20) herangeführt, und die in der Leitung (21) ablaufende Schwefelsäure gelangt ebenfalls in den Sammel-tank (12). Die Absorber (9) und (14) können in der Praxis auch anders als in der Zeichnung dargestellt ausgebildet sein.

Das im zweiten Absorber (14) aufwärts strömende Gas gibt Schwefelsäuretröpfchen im Tropfenabscheider (24) ab und gelangt dann durch die Leitung (25) zu einem Erhitzer (26), der die Temperatur des Gases auf 380 bis 500°C anhebt. Das Gas der Leitung (27), das hier auch als zweites Gasgemisch bezeichnet wird, weist eine SO_3 -Konzentration von 10 bis 30 Vol.-% auf. Wegen dieser relativ geringen SO_3 -Konzentration kann es einer konventionellen Schwefelsäure-Anlage (28) aufgegeben werden, die mit üblichen Katalysatoren zur Oxidation von SO_2 zu SO_3 arbeitet.

Die Arbeitsweise und der Aufbau einer solchen konventionellen Anlage ist bekannt und z. B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, wie bereits erwähnt, beschrieben.

Beispiel:

Im Labor verwendet man den zuvor beschriebenen ersten Katalysator, um ein Gasgemisch mit den Komponenten der Spalte A der nachfolgenden Tabelle teilweise zu SO₂ umzusetzen:

	A	B	C	D
SO ₂ (Vol.-%)	30	21,1	11,1	14,3
SO ₃ (Vol.-%)	--	10,5	22,2	--
O ₂ (Vol.-%)	33	29,5	25,6	32,9
N ₂ (Vol.-%)	37	38,9	41,1	52,8

Die Daten des Beispiels sind teilweise berechnet. Der Katalysator (Vorkontakt) ist zu zylindrischen Extrudaten von etwa 8 mm Höhe und 6 mm Durchmesser geformt. Der Katalysator ist auf zwei nacheinander durchströmten Horden (Vorkontaktbetten) verteilt, jede Horde enthält 40 g Katalysator mit einer Schütthöhe von 8 cm, der Hordendurchmesser beträgt 4,7 cm. Jede Horde weist auf der Seite des Gaseintritts einen kommerziellen Vanadin-Katalysator zur Temperaturerhöhung auf ("Zündschicht"), damit die gewünschte Oxidation am Vorkontakt stattfindet. Die Höhe der Zündschicht beträgt 1 cm.

100 l/h des Gasgemisches der Spalte A der obigen Tabelle treten mit einer Temperatur von 420°C in die Zündschicht der ersten Horde und mit 550°C in die Vorkontakt-Schüttung ein. Ein Gasgemisch mit der in obiger Tabelle in Spalte B angegebenen Zusammensetzung verläßt mit einer Temperatur von 670°C die erste Horde und wird durch indirekten Wärmeaustausch auf 420°C

gekühlt. Das gekühlte Gasgemisch leitet man durch die zweite Horde, die in gleicher Weise wie die erste Horde eine Zündschicht und eine Schüttung des Vorkontakts enthält. Am Ausgang der zweiten Horde hat das Gasgemisch eine Temperatur von 670°C und die in obiger Tabelle in Spalte C angegebene Zusammensetzung. Wenn man dieses Gasgemisch kühlt und durch Absorption mittels Schwefelsäure, wie zusammen mit der Zeichnung beschrieben, das SO_3 entfernt, erhält man ein Gasgemisch mit der in Spalte D in obiger Tabelle angegebenen Zusammensetzung. Dieses Gasgemisch mit einem SO_2 - Gehalt von 14,3 Vol.-% kann gemäß modernem Stand der Technik (z.B. Lurgi, Frankfurt) in einem Hauptkonverter weiterverarbeitet werden, wobei SO_3 und Schwefelsäure gebildet wird und ein Endgas (tail gas) mit einem SO_2 - Gehalt von weniger als 200 ppm übrig bleibt.

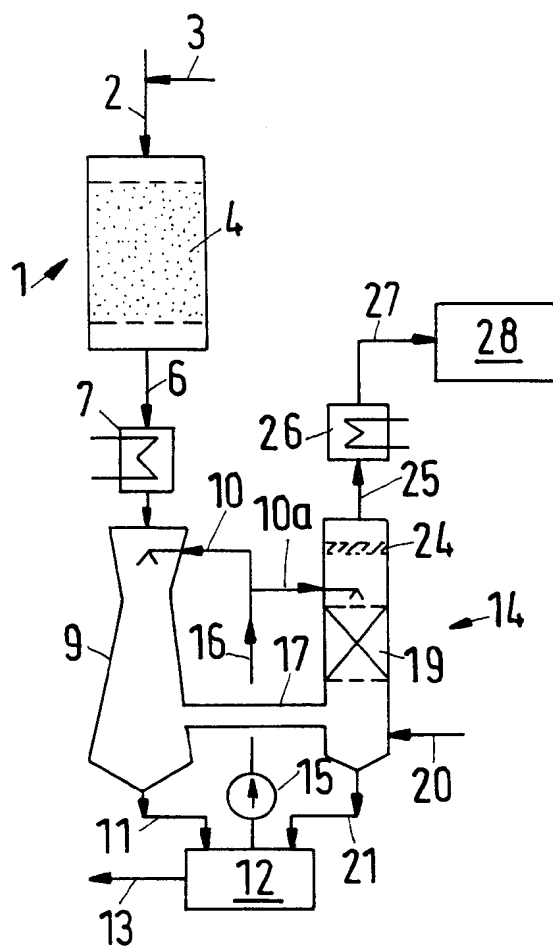
Patentansprüche

1. Katalysator zum Umsetzen von SO_2 mit molekularem Sauerstoff zu SO_3 , dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator aus einem porösen Träger und einer mit dem Träger verbundenen Aktivkomponente besteht, wobei die Aktivkomponente zu 10 bis 80 Gew.-% aus Eisen besteht, der Träger eine BET-Oberfläche von 100 bis 2000 m^2/g und einen SiO_2 -Gehalt von mindestens 90 Gew.-% aufweist und das Gewichtsverhältnis Träger:Aktivkomponente im Bereich von 1:1 bis 100:1 liegt.
2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivkomponente zu mindestens 80 Gew.-% aus Eisenoxiden besteht.
3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger zu 90 bis 100 Gew.-% aus einem Zeolithen besteht.
4. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger zu 90 - 100 Gew.% aus mesoporösem Siliziumdioxid besteht.
5. Verfahren zum Herstellen von Schwefelsäure aus SO_3 und Wasser, wobei man das SO_3 katalytisch durch Umsetzen von SO_2 mit molekularem Sauerstoff erzeugt, dadurch gekennzeichnet, daß man einer Vorkontaktstufe ein SO_2 und O_2 enthaltendes Gas mit einem SO_2 -Gehalt von 13 bis 50 Vol.-% und einem Sauerstoff-Gehalt entsprechend einem O_2/SO_2 -Volumenverhältnis von mindestens 1:2 zuführt, daß man das Gas und den Sauerstoff in der Vorkontaktstufe durch mindestens ein Bett (Vorkontaktbett) eines körnigen Katalysators (Vorkontakt) leitet, daß der Vorkontakt aus einem porösen Träger und einer mit dem Träger verbundenen Aktivkomponente besteht, wobei der Träger eine BET-Oberfläche von 100 bis 2000 m^2/g und einen SiO_2 -Gehalt von mindestens 90 Gew.-% aufweist, die Aktivkomponente zu 10 bis 80 Gew.-% aus Eisen besteht und das Gewichtsverhältnis Träger:Aktivkomponente im Bereich von 1:1 bis 100:1 liegt, daß die maximale Temperatur am Vorkontakt

580 bis 800°C beträgt, daß man in der Vorkontaktstufe 20 bis 80 % des zugeführten SO_2 zu SO_3 umsetzt und aus der Vorkontaktstufe ein erstes, SO_3 -haltiges Gasgemisch abzieht, welches man auf Temperaturen von 50 bis 300°C kühlt und in mindestens einen Absorber leitet, daß man das erste Gasgemisch im Absorber mit im Kreislauf geführter, Wasser enthaltender Schwefelsäure in direkten Kontakt bringt und einen Schwefelsäure-Teilstrom ableitet, daß man aus dem Absorber ein zweites, SO_2 enthaltendes Gasgemisch abzieht und auf eine Temperatur von 380 bis 600°C erwärmt, daß man das zweite Gasgemisch mit einer SO_2 -Konzentration von 10 bis 30 Vol.-% in eine nachfolgende Oxidationsstufe leitet, in welcher man SO_2 mit Sauerstoff katalytisch bei Temperaturen von 480 bis 770°C zu SO_3 umsetzt, und daß man das in der Oxidationsstufe gebildete SO_3 in weiteren Verfahrensschritten zu Schwefelsäure weiterverarbeitet.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Vorkontaktstufe das SO_2 und O_2 enthaltende Gas durch mindestens zwei Vorkontaktbetten leitet, wobei man das Gas zwischen den Betten auf eine Temperatur von höchstens 550°C kühlt und daß man das Gas nach Zwischenabsorption mit einem SO_2 -Gehalt von höchstens 13 Vol.-% als zweites Gasgemisch in die nachfolgende Oxidationsstufe leitet.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß man in der nachfolgenden Oxidationsstufe einen Katalysator verwendet, dessen aktive Komponente zu mindestens 5 Gew.-% auf Vanadinbasis beruht.

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/08310

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01J23/745 C01B17/78 B01J35/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 158 048 A (LECLERCQ PHILLIPPE) 12 June 1979 see column 2, line 5 - line 29 see claim 1	1
Y	US 3 759 825 A (CHUN S ET AL) 18 September 1973 see example 1	1
A	EP 0 409 353 A (VEG GASINSTITUUT NV ;COMPRIMO BV (NL)) 23 January 1991 see claims 1B,7,8	
A	DE 22 13 580 B (METALLGESELLSCHAFT AG) 28 June 1973	
A	EP 0 325 214 A (AUSIMONT SRL) 26 July 1989	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 May 1999

Date of mailing of the international search report

19/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/08310

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4158048 A	12-06-1979	FR 2343694 A US 4127509 A AT 351495 B AT 165677 A AU 517001 B AU 2310477 A BE 851638 A BR 7701470 A CA 1093541 A CH 597908 A DE 2710350 A GB 1572841 A JP 1313069 C JP 52111481 A JP 60035175 B ZA 7701453 A	07-10-1977 28-11-1978 25-07-1979 15-01-1979 02-07-1981 14-09-1978 18-08-1977 12-09-1978 13-01-1981 14-04-1978 26-01-1978 06-08-1980 28-04-1986 19-09-1977 13-08-1985 26-04-1978
US 3759825 A	18-09-1973	NONE	
EP 0409353 A	23-01-1991	NL 8901893 A NL 8902690 A AT 128643 T AU 628195 B AU 5911490 A CA 2021527 A CN 1049320 A,B CZ 9003630 A DE 69022790 D DE 69022790 T DK 409353 T ES 2080103 T FI 102250 B GR 3017655 T HU 213040 B JP 3150210 A MX 171189 B NO 302020 B PL 166060 B PT 94783 A,B SG 49116 A RU 2070089 C US 5352422 A US 5286697 A	18-02-1991 16-05-1991 15-10-1995 10-09-1992 24-01-1991 22-01-1991 20-02-1991 17-02-1999 09-11-1995 14-03-1996 05-02-1996 01-02-1996 13-11-1998 31-01-1996 28-01-1997 26-06-1991 06-10-1993 12-01-1998 31-03-1995 20-03-1991 18-05-1998 10-12-1996 04-10-1994 15-02-1994
DE 2213580 B	28-06-1973	AU 471737 B AU 5319073 A CA 985013 A FR 2176742 A GB 1397045 A JP 49007195 A SE 379187 B US 3897545 A ZA 7301274 A	29-04-1976 12-09-1974 09-03-1976 02-11-1973 11-06-1975 22-01-1974 29-09-1975 29-07-1975 29-05-1974
EP 0325214 A	26-07-1989	CA 1333171 A DE 68910542 D DE 68910542 T ES 2045200 T	22-11-1994 16-12-1993 24-02-1994 16-01-1994

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/08310

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0325214 A		JP 1310740 A	14-12-1989
		US 4983557 A	08-01-1991
<hr/>			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/08310

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 B01J23/745 C01B17/78 B01J35/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B01J C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 158 048 A (LECLERCQ PHILLIPPE) 12. Juni 1979 siehe Spalte 2, Zeile 5 - Zeile 29 siehe Anspruch 1	1
Y	US 3 759 825 A (CHUN S ET AL) 18. September 1973 siehe Beispiel 1	1
A	EP 0 409 353 A (VEG GASINSTITUUT NV ;COMPRIMO BV (NL)) 23. Januar 1991 siehe Ansprüche 1B,7,8	
A	DE 22 13 580 B (METALLGESELLSCHAFT AG) 28. Juni 1973	
A	EP 0 325 214 A (AUSIMONT SRL) 26. Juli 1989	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Mai 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/05/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/08310

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4158048 A	12-06-1979	FR 2343694 A	07-10-1977
		US 4127509 A	28-11-1978
		AT 351495 B	25-07-1979
		AT 165677 A	15-01-1979
		AU 517001 B	02-07-1981
		AU 2310477 A	14-09-1978
		BE 851638 A	18-08-1977
		BR 7701470 A	12-09-1978
		CA 1093541 A	13-01-1981
		CH 597908 A	14-04-1978
		DE 2710350 A	26-01-1978
		GB 1572841 A	06-08-1980
		JP 1313069 C	28-04-1986
		JP 52111481 A	19-09-1977
		JP 60035175 B	13-08-1985
		ZA 7701453 A	26-04-1978
US 3759825 A	18-09-1973	KEINE	
EP 0409353 A	23-01-1991	NL 8901893 A	18-02-1991
		NL 8902690 A	16-05-1991
		AT 128643 T	15-10-1995
		AU 628195 B	10-09-1992
		AU 5911490 A	24-01-1991
		CA 2021527 A	22-01-1991
		CN 1049320 A, B	20-02-1991
		CZ 9003630 A	17-02-1999
		DE 69022790 D	09-11-1995
		DE 69022790 T	14-03-1996
		DK 409353 T	05-02-1996
		ES 2080103 T	01-02-1996
		FI 102250 B	13-11-1998
		GR 3017655 T	31-01-1996
		HU 213040 B	28-01-1997
		JP 3150210 A	26-06-1991
		MX 171189 B	06-10-1993
		NO 302020 B	12-01-1998
		PL 166060 B	31-03-1995
		PT 94783 A, B	20-03-1991
		SG 49116 A	18-05-1998
		RU 2070089 C	10-12-1996
		US 5352422 A	04-10-1994
		US 5286697 A	15-02-1994
DE 2213580 B	28-06-1973	AU 471737 B	29-04-1976
		AU 5319073 A	12-09-1974
		CA 985013 A	09-03-1976
		FR 2176742 A	02-11-1973
		GB 1397045 A	11-06-1975
		JP 49007195 A	22-01-1974
		SE 379187 B	29-09-1975
		US 3897545 A	29-07-1975
		ZA 7301274 A	29-05-1974
EP 0325214 A	26-07-1989	CA 1333171 A	22-11-1994
		DE 68910542 D	16-12-1993
		DE 68910542 T	24-02-1994
		ES 2045200 T	16-01-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/08310

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0325214 A		JP 1310740 A	14-12-1989
		US 4983557 A	08-01-1991
<hr/>			